Zur Kenntniss einiger

Diphenylnaphtylmethanderivate.

Untersuchungen über einige Derivate des

BUTYLNAPHTALINS.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER PHILOSOPHISCHEN DOCTORWÜRDE

VORGELEGT DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FACULTÄT

DER

UNIVERSITÄT BASEL

VON

FEDERICO SERRA

AUS RUBI (SPANIEN).

BASEL

BUCHDRUCKEREI EMIL BIRKHÄUSER

1895.

Zur Kenntniss einiger

Diphenylnaphtylmethanderivate.

Untersuchungen über einige Derivate des

BUTYLNAPHTALINS.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER PHILOSOPHISCHEN DOCTORWÜRDE

VORGELEGT DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FACULTÄT

DER

UNIVERSITÄT BASEL

VON

FEDERICO SERRA

AUS RUBI (SPANIEN).

BASEL

BUCHDRUCKEREI EMIL BIRKHÄUSER

1895.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41543921_0078

A MI PADRE.

Vorliegende Arbeit wurde im November des Jahres 1893 im Laboratorium der Chemieschule in Mülhausen i/E. begonnen und fand daselbst im Dezember 1894 ihren Abschluss.

Es sei mir gestattet, an dieser Stelle *Herrn Prof. Dr. Emilio Noelting*, auf dessen Anregung die Arbeit unternommen wurde, für sein Wohlwollen und reges Interesse meinen wärmsten Dank auszusprechen.

Zur

Kenntniss einiger Diphenylnaphtylmethanderivate.

Die Phenylnaphtylmethanderivate sind bis heute nur wenig wissenschaftlich studiert worden, obzwar sie zum Theil technisch sehr wichtig geworden sind.

Die Gesellschaft der Badischen Anilin- und Sodafabrik patentierte[1]) die Darstellung von Farbstoffen durch Condensation von Tetramethyl- resp. Tetraäthyldiamidobenzophenon oder von Dimethyl- resp. Diäthylamidobenzophenon mit arom. Aminen, unter anderen Phenyl-α-naphtylamin, Dimethyl- und Diäthyl-α-naphtylamin, durch Phosphoroxychlorid als Condensationsmittel. Es liegen jedoch von den meisten dieser Farbstoffe noch keine Analysendaten vor.

Die erste dieser Verbindungen, die wissenschaftlich beschrieben wurde, war die Muttersubstanz, das Naphtyldiphenylmethan, welches Lehne[2]) 1880 durch Condensation von Benzhydrol und Naphtalin mittelst Phosphorsäureanhydrid erhielt.

Im Jahre 1888 veröffentlichten Friedländer und Welmans[3]) die Ergebnisse ihrer Untersuchungen über die Reactionen des Dimethyl- und Diäthyl-α-naphtylamins.

Durch Condensation von Dimethyl-α-naphtylamin mit Bittermandelöl, bei Gegenwart von Chlorzink oder wasserfreier Oxalsäure als wasserentziehendes Mittel, erhielten die Verfasser das Tetramethyldiamidodinaphtylphenylmethan

$$H-C\begin{matrix} C_{10}H_6N(CH_3)_2 \\ C_{10}H_6N(CH_3)_2 \\ C_6H_5 \end{matrix}$$

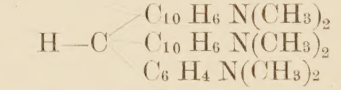
[1]) D. R. P. No. 27789.

[2]) Ber. XIII. 358.

[3]) Ber. XXI. 3123.

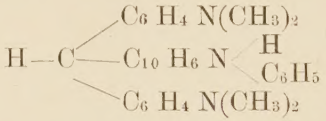
welches sie, durch verschiedene Oxydationsmittel, wie Bleisuperoxyd, Braunstein, Chloranil u. s. w. nicht zu dem entsprechenden Carbinol zu oxydieren vermochten. Als wahrscheinlicher Grund hierfür geben die Verfasser an, dass die genannten Oxydationsmittel den Naphtylaminrest leichter angreifen als den Methanrest oder aber, dass der Eintritt des Benzaldehyds in das Molekül des Dimethylnaphtylamins nicht in die p-Stellung zum Stickstoff erfolgt.

Sie stellten nun aber auch, durch Condensation des Dimethyl-p-amidobenzaldehyds mit Dimethylnaphtylamin, das Hexamethyltriamidodinaphtylphenylmethan



dar und fanden, dass auch dieses zu dem entsprechenden Farbstoff nicht oxydiert werden konnte.

Schliesslich erwähnen die Verfasser noch, dass die Leukobase des „Victoriablau B“ des Handels, also das Tetramethylphenyltriamidodiphenylnaphtylmethan



sich anscheinend nicht zurückoxydieren lässt und ziehen daraus den Schluss, dass „die Anwesenheit einer Naphtylamingruppe schon genügt, um die Oxydation vom Methanrest abzulenken.“

In vorliegender Arbeit werden einige Beispiele angeführt von analog constituierten Leukobasen, welche sich ziemlich gut oxydieren lassen, wenn man die Oxydation unter gewissen Bedingungen ausführt.

Im Jahre 1889 wurden von Nathanson und Müller[1]) in einer Abhandlung über Derivate und Reactionen des Tetramethyldiamidobenzophenons, das „Victoriablau B“ und das „Victoriablau IV R“ des Handels, näher beschrieben. Sie

[1]) Ber. XXII. 1875.

stellten ersteres dar nach den Angaben des bereits erwähnten D. R. P. No. 27789, aus:

10 Th. Michler'schem Keton
9 Th. Phenyl-α-naphtylamin und
7 Th. Phosphoroxychlorid.

Aus dem Farbstoff erhielten sie durch Kalilauge die Farbbase als amorphen, rothen Niederschlag, welcher sich beim Erhitzen mit Alkohol blau färbte.

Sie stellten auch die Leukobase dar durch Reduction des Farbstoffes mit Zinkstaub und Salzsäure. Ueber die Oxydation derselben zu dem entsprechenden Carbinol, machen die Verfasser jedoch keine Mittheilung.

Analog dem „Victoriablau B" stellten sie auch das „Victoriablau IV R" und dessen Farbbase und Leukobase dar, welche auch nicht oxydiert wurde.

Durch verschiedene Spaltungsversuche gelang es Nathanson und Müller nicht, die Constitution des „Victoriablau B" sicher festzustellen. Für dasselbe geben sie die folgenden zwei möglichen Structurformeln an:

oder

und ganz analog, für das „Victoriablau IV R":

oder

Als Ausgangsmaterial zu den folgenden Untersuchungen diente das aus Dimethyl-p-amidobenzoylchlorid und Monomethylanilin erhältliche Dimethyl-p-amidobenzomethylanilid,

$$\begin{array}{l} C_6H_4\ N(CH_3)_2 \\ | \\ CO \\ | \\ N \begin{array}{l} CH_3 \\ C_6H_5 \end{array} \end{array}$$

welches sich durch das im D. R. P. No. 41751 von den Farbwerken vorm. Meister, Lucius & Brüning in Höchst a. M. beschriebenen Verfahren, leicht in Ketonverbindungen überführen lässt.

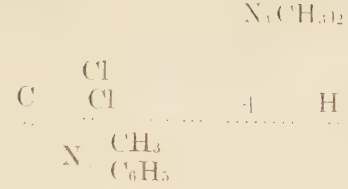
Das, in dem soeben erwähnten Patent beanspruchte Verfahren, besteht darin, die mono- und disubstituierte Dialkylamidobenzamide in Chloride überzuführen, diese mit tertiären Basen zu condensieren und aus den entstandenen Condensationsproducten, durch Behandeln mit verdünnten Säuren oder Alkalilösungen, die entsprechenden Ketone darzustellen.

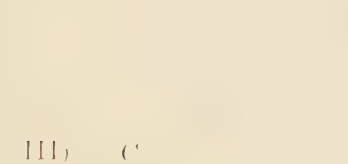
Wie die tertiären condensieren sich auch secundäre Basen der Naphtalinreihe recht gut mit den Anilidchloriden, unter Bildung complicierter Auramine, welche durch verd. Säuren oder Alkali, mit Leichtigkeit Amin abspalten und in Ketone übergehen.

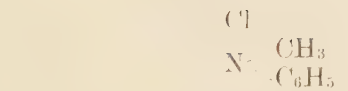
Die allgemeine Reaction zur Bildung dieser Ketone ist folgende:

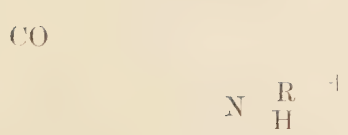
$$\text{I)}\quad 3\ CO \begin{array}{l} N(CH_3)_2 \\ N \begin{array}{l} CH_3 \\ C_6H_5 \end{array} \end{array} + 2\ P\,O\,Cl_3$$

$$3\ C \begin{array}{l} N(CH_3)_2 \\ Cl \\ Cl \\ N \begin{array}{l} CH_3 \\ C_6H_5 \end{array} \end{array} + P_2\,O_5$$

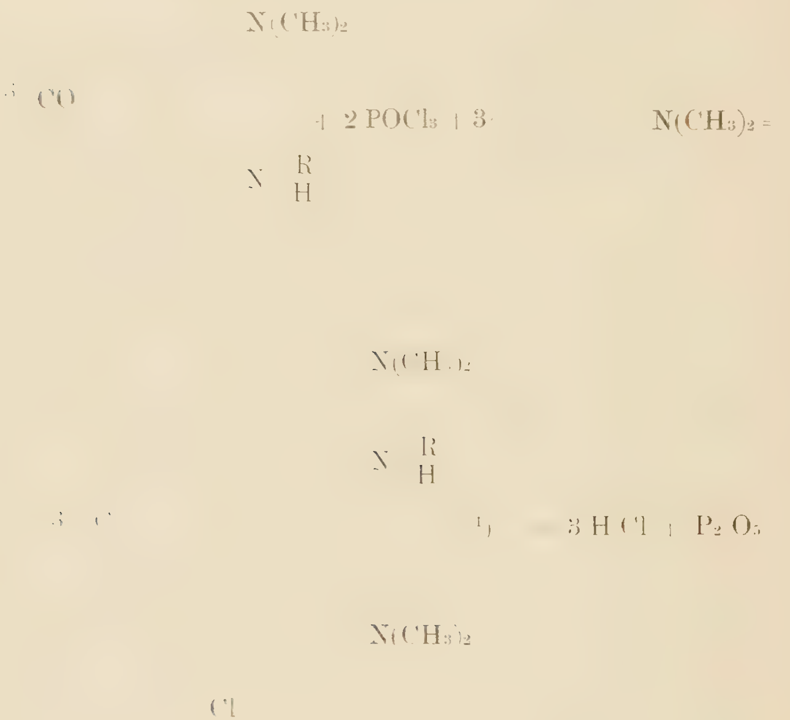




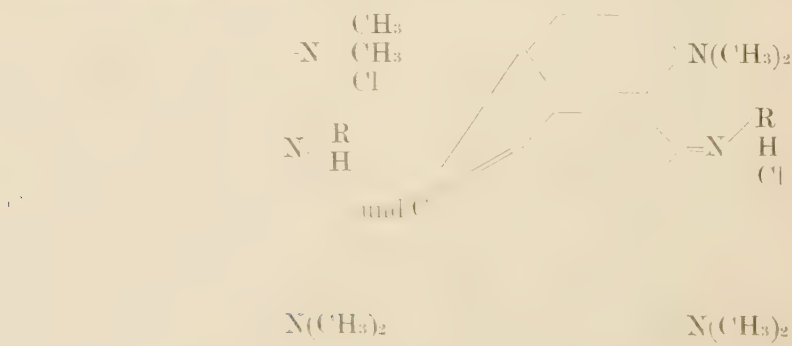




Condensiert man nun die so erhaltenen Ketone wieder mit einem Molekül eines aromatischen Amins, so erhält man Farbstoffe der Diphenylnaphtylmethan- resp. der Phenyl-dinaphtylmethanreihe, so z. B.:

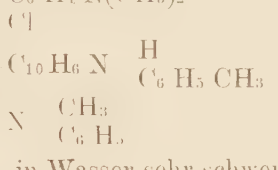


[1] Bekanntlich besteht seit einigen Jahren das Bestreben, sämmtliche Farbstoffe auf den Chinontypus zurückzuführen. Dementsprechend könnte die obige Verbindung bei Anwendung der Chinonformel in zwei isomeren Formen existieren, nämlich:



Condensation von Dimethyl-p-amidobenzomethylanilid mit p-Tolyl-α-naphtylamin.

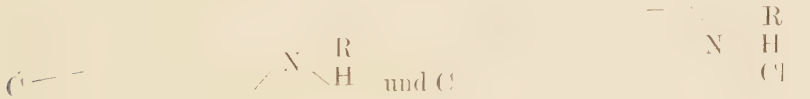
10 Th. Dimethylamidobenzomethylanilid wurden mit 10 Th. Tolylnaphtylamin zusammengerieben, in einen Kolben mit Rückflussrohr gebracht und mit 6—8 Th. Phosphoroxychlorid versetzt. Die Masse verflüssigt sich zunächst, wird aber nach 2—3stündigem Erwärmen auf dem Wasserbade fest. Die Schmelze wird dann einige Mal mit Wasser ausgekocht, um die Phosphorverbindungen zu entfernen. Das entstandene, complicierte Auramin, wahrscheinlich



bildet ein rothbraunes, in Wasser sehr schwer lösliches Pulver, welches auf tannierter Baumwolle braun färbt.

Dieses Auramin wurde nun auf dem Wasserbade in Alkohol gelöst und eine Lösung von alkoholischem Kali zugesetzt. Die Zersetzung ist vollständig, wenn eine Probe, in

oder, bei Anwendung der Superoxydformel:



und

Ist nun überdies R = C_6H_5, C_7H_7 etc., so wäre noch eine, in der Einleitung anlässlich des Victoriablau bereits erwähnte, dritte Form denkbar.

Da eine solche Isomerie jedoch bis heute noch nicht beobachtet wurde, so werde ich mich im Folgenden, der Einfachheit halber, nur noch der Rosenstiehl'schen Formel bedienen.

Wasser gegossen, auf Salzsäurezusatz sich nicht mehr violett färbt, sondern grünlich-gelb. Es wurde dann erkalten gelassen und abgesaugt. Das so erhaltene Product ist fast unlöslich in Aether und verd. Alkohol. Leichter löst es sich in Benzol. Aus Benzoläther krystallisiert es in kleinen hellgelben Nadeln, welche bei 221° schmelzen.

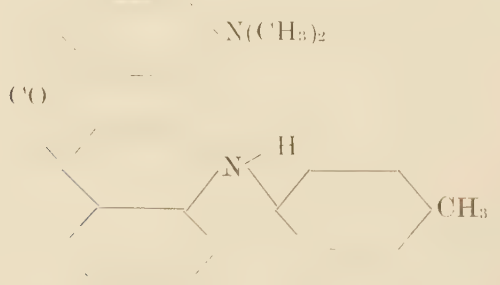
Die Elementaranalyse[1]) ergab folgende Resultate:

I.) 0,1010 gr. Substanz lieferten 0,3034 gr. CO_2 und 0,0590 gr. H_2O.

II.) 0,2060 gr. Substanz lieferten 13,6 ccm. Stickstoff bei 16° und 742 mm. gemessen.

			Berechnet		*Gefunden*
C_{26}	= 312	—	82,10 %	—	81,93 %
H_{24}	= 24	—	6,31 „	—	6,49 „
N_2	= 28	—	7,36 „	—	7,51 „
O	= 16	—	4,23 „		—
	380		100,00		

Diesem Körper dürfte nun, seiner Bildung nach, die Constitutionsformel



zukommen, also die eines *Dimethyl-p-tolyl-p-diamidophenyl-naphtylketons.*

[1]) Es sei hierbei bemerkt, dass sämmtliche in dieser Arbeit beschriebenen Körper mit Bleichromat verbrannt wurden, da bei der Verbrennung mit Kupferoxyd stets ein Mindergehalt von einigen Procenten Kohlenstoff constatiert wurde.

Condensation vom Dimethyl-p-tolyl-p-diamidophenylnaphtylketon mit Dimethylanilin.

5 gr. Keton wurden mit 10 gr. Dimethylanilin und 5 gr. Phosphoroxychlorid versetzt und darauf 2—3 Stunden auf dem Wasserbade erwärmt, wobei sich die Masse blau färbt, immer dickflüssiger wird und zuletzt zu einer harten, metallglänzenden Schmelze erstarrt. Diese wurde nun zerrieben, in Essigsäure gelöst und in kochendes Wasser gegossen. Beim Erkalten scheidet sich der blaue Farbstoff in goldglänzenden Kryställchen ab. Es wurde nun wieder in Essigsäure und Wasser gelöst, von etwas aufschwimmendem Harz heiss filtriert und wieder erkalten gelassen. Nach 3—4maligem Umkrystallisieren erhält man den Farbstoff analysenrein. Derselbe ist sehr schwer löslich in Wasser, etwas leichter in Essigsäure und färbt Wolle und tannierte Baumwolle schön blau.

Die Elementaranalyse ergab folgende Resultate:

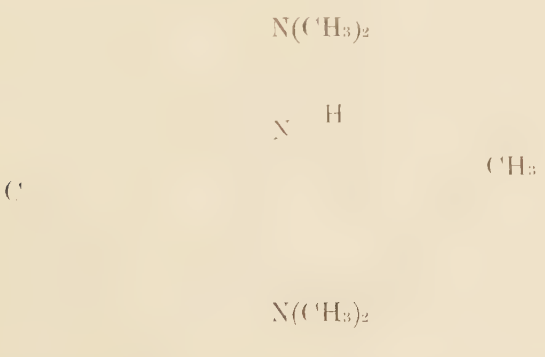
I.) 0,0995 gr. Substanz lieferten 0,2850 gr. CO_2 und 0,0625 gr. H_2O.

II.) 0,2020 gr. Substanz lieferten 14 ccm. Stickstoff, gemessen bei 14° und 752 mm.

III.) 0,4830 gr. Substanz lieferten 0,1332 gr. AgCl.

		Berechnet	*Gefunden*
C_{34} =	408	78,61 %	78,11 %
H_{34}	34	6,55 „	6,98 „
N_3 =	42	8,09 „	8,06 „
Cl =	35	6,75 „	6,82 „
	519	100,00	

Der Bildungsweise entsprechend dürfte nun die Constitution dieses Farbstoffes folgende sein:



also. *Tetramethyl-p-tolyl-p-triamidodiphenylnaphtylcarbinolchlorid.*

Leukobase.

100 gr. des obigen Farbstoffes wurden auf dem Wasserbade in Essigsäure gelöst und dann nach und nach Zinkstaub in grossem Ueberschuss eingetragen. Nach einer Stunde hatte sich die tiefblaue Flüssigkeit in eine hellgrüne, klare Lösung verwandelt, welche vom überschüssigen Zinkstaub abfiltriert und in Wasser gegossen wurde. Es schied sich dabei ein dichter, weisser Niederschlag aus, welcher durch filtrieren und waschen mit warmem Wasser von dem anhängenden Zinkacetat befreit wurde. Aus dem Filtrat konnte durch Zusatz von Ammoniak nur noch eine sehr kleine Menge der Leukobase ausgefällt werden. Diese Leukobase oxydiert sich nicht an der Luft. Sie ist sehr schwer löslich in Alkohol, löst sich aber leicht in Essigäther mit grünlicher Farbe und schöner, blauer Fluorescenz. Aus dieser Lösung scheidet sie sich bei langsamem Verdunsten in kleinen, weissen, stark lichtbrechenden Prismen ab, welche bei 193—194° schmelzen. In essigsaurer Lösung lässt sich diese Leukobase durch vorsichtigen Zusatz von Bleisuperoxyd zu einem blauen Farbstoff oxydieren.

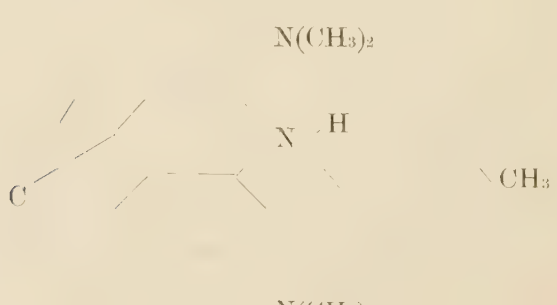
Analysenergebniss:

I.) 0,1007 gr. Substanz lieferten 0,3110 gr. CO_2 und 0,0670 gr. H_2O.

II.) 0,2295 gr. Substanz lieferten 17,3 cm. Stickstoff bei 16° und 752 mm.

		Berechnet		*Gefunden*
C_{34} = 408	—	84,12 %	—	84,22 %
H_{35} = 35	—	7,22 „	—	7,39 „
N_3 = 42	—	8,66 „	—	8,60 „
485		100,00		

Darnach die Constitution:



Tetramethyl-p-tolyl-p-triamidodiphenylnaphtylmethan.

Condensation von Michler'schem Keton mit p-Tolyl-α-naphtylamin.

Wie bereits erwähnt, dürften bei Annahme der Chinonformel, isomere Farbstoffe der Diphenylnaphtylmethanreihe existieren; darum wurde nun die Condensation des Tetramethyldiamidobenzophenons mit p-Tolyl-α-naphtylamin vorgenommen, wobei ein, mit dem vorhin beschriebenen identischer, resp. isomerer Farbstoff erhalten werden sollte.

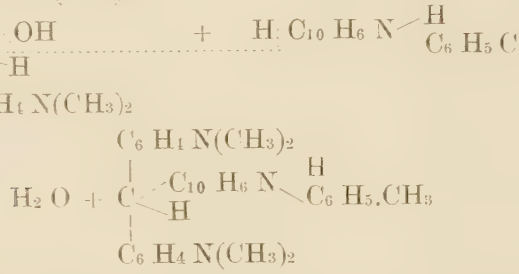
Diese Condensation wurde genau nach dem von der Badischen Anilin- und Sodafabrik im D. R. P. No. 27789 beschriebenen Verfahren ausgeführt: 10 gr. Tetramethyldiamidobenzophenon werden mit 9 gr. Tolylnaphtylamin gemischt und 7 gr. Phosphoroxychlorid zugesetzt. Man lässt unter Rühren die freiwillig eintretende Reaction beendigen, erwärmt dann allmählig bis 110° C. und hält ca. 1/4 Stunde bei dieser Temperatur. Das nach dem Erkalten feste, metallglänzende Product, wird zerkleinert, mit Wasser gewaschen und aus verd. Essigsäure umkrystallisiert. Das so erhaltene Product hat dasselbe Aussehen wie das vorhin beschriebene, ist ebenso schwer löslich wie dieses und färbt Wolle und tannierte Baumwolle mit derselben Nüance. Es besitzt also keine Eigenschaft, welche die Annahme einer Isomerie rechtfertigen würde.

Durch Reduction in essigsaurer Lösung mit Zinkstaub gibt es dieselbe Leukobase, welche in kleinen Prismen Schm. P. 193—194° krystallisiert.

Condensation von Tetramethyldiamidobenzhydrol mit p-Tolyl-α-naphtylamin.

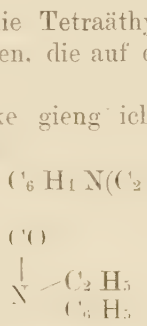
10 gr. Tetramethyldiamidobenzhydrol und 9 gr. p-Tolyl-α-naphtylamin wurden in abs. Alkohol gelöst, ca. 15 gr. conc. Salzsäure zugegeben und darauf 5 Stunden lang auf dem Wasserbade erhitzt. Durch Verdünnen mit Wasser wurde das überschüssige Tolylnaphtylamin ausgefällt, filtriert und die klare, eisgekühlte Flüssigkeit mit Ammoniak behandelt. Der hierbei ausfallende dichte, weisse Niederschlag wurde abfiltriert, mit Wasser gewaschen und auf dem Thonteller

getrocknet. Dieser Körper krystallisiert aus Essigäther in kleinen, farblosen Prismen, welche bei 193—194° schmelzen und überhaupt sämmtliche Eigenschaften des Tetramethyl-p-tolyl-p-triamidodiphenylnaphtylmethans zeigen. Die Reaction ist also nach folgender Gleichung verlaufen:



Es war nun interessant zu sehen, ob analoge Farbstoffe dieser Reihe, etwa die Tetraäthylderivate, unter sich Verschiedenheiten aufweisen, die auf einen Isomeriefall schliessen liessen.

Zu diesem Zwecke gieng ich zunächst vom *Diäthyl-p-amidobenzoäthylanilid*



aus, welches aus Diäthyl-p-amidobenzoylchlorid und Monoäthylanilin nach bekannter Reaction erhältlich ist. Dasselbe bildet schöne, weisse Krystalle, die bei 68—69° schmelzen.

Die Elementaranalyse ergab folgende Resultate:

I.) 0,0995 gr. Substanz lieferten 0,2806 gr. CO_2 und 0,0730 gr. H_2O.

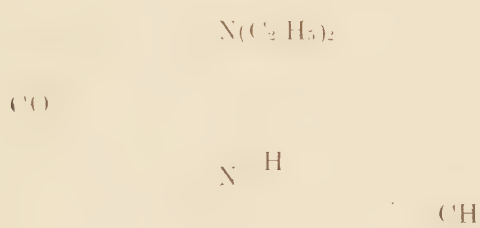
II.) 0,2075 gr. Substanz lieferten 18,2 ccm. Stickstoff bei 18° und 742 mm.

			Berechnet		*Gefunden*
C_{19}	= 228	—	77,02 %	—	76,91 %
H_{24}	= 24	—	8,10 „	—	8,15 „
N_2	= 28	—	9,45 „	—	9,80 „
O	= 16	—	5,43 „		—
	296		100,00		

Condensation von Diäthyl-p-amidobenzoäthylanilid mit p-Tolyl-α-naphtylamin.

Diese Condensation wurde genau in derselben Weise durchgeführt, wie beim Dimethylamidobenzomethylanilid.

Das durch die Zersetzung des zunächst entstandenen Auramins erhaltene *Diäthyl-p-tolyl-p-diamidophenylnaphtylketon*



bildet grünlich gelbe Nadeln vom Schm. P. 176—177°, welche sich sehr schwer in Alkohol und Aether, leicht in Benzol lösen.

Analysenergebnisse:

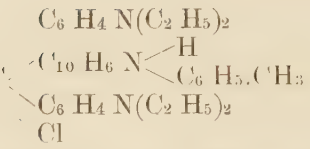
I.) 0,1020 gr. Substanz lieferten 0,3075 gr. CO_2 und 0,0650 gr. H_2O.

II.) 0,2595 gr. Substanz lieferten 15.5 ccm. Stickstoff, gemessen bei 14° und 752 mm.

			Berechnet		*Gefunden*
C_{28}	= 336	—	82,35 %	—	82,21 %
H_{28}	= 28	—	6,86 „	—	7,08 „
N_2	= 28		6,86 „		6,95 „
O	= 16	—	3,93 „		—
	408		100,00		

Condensation von Diäthyl-p-tolyl-p-diamidophenylnaphtylketon mit Diäthylanilin.

Die Condensation erfolgte nach dem S. 15 bereits beschriebenen Verfahren. Der dabei erhaltene Farbstoff, welcher seiner Bildung nach, die Constitution



haben dürfte, löst sich sehr leicht in Wasser und Essigsäure; er ist aber schwer krystallinisch zu erhalten. Auf Wolle und tannierter Baumwolle färbt er ein schönes Blau.

Condensiert man nun das Tetraäthyl-p-diamidobenzophenon mit p-Tolyl-α-naphtylamin nach dem beim D. R. P. No. 27789 beschriebenen Verfahren, so erhält man das technische „Nachtblau", welches vermuthlich ebenfalls die obige Constitution haben wird.

Beide Farbstoffe sind gleich löslich in Wasser und Essigsäure, beide sind gleich schwer krystallisierbar und färben Wolle und Baumwolle mit derselben Nüance. Sie sind also als identisch constituiert zu betrachten.

Condensation von Dimethyl-p-amidobenzomethylanilid mit Aethyl-α-naphtylamin.

25 gr. Dimethylamidobenzomethylanilid mit 17 gr. Aethyl-α-naphtylamin und 15 gr. Phosphoroxychlorid wurden auf dem Wasserbade zur Einleitung der Reaction zunächst schwach erwärmt (ca. 60°). Die Schmelze färbte sich braungelb und die Temperatur stieg über 125°. Nun wurde der Kolben vom Wasserbade entfernt, die Schmelze sich selbst überlassen, bis die Temperatur zu sinken anfieng und dann weitere 2 bis 3 Stunden auf dem Wasserbade erwärmt. Die Schmelze wird fest und metallglänzend und lässt sich zu einem ziegelrothen Pulver zerreiben, welches aber an der Luft Feuchtigkeit anzieht und zu einer dunkelbraunen Masse zusammenschmilzt. Sie löst sich in Alkohol mit braungelber Farbe und in Wasser auf Zusatz von verd. Salzsäure. Auf tannierter Baumwolle färbt sie ein gelbes Braun.

Die wässerige Lösung dieser Rohschmelze wurde mit starkem Ammoniak in Ueberschuss auf dem Wasserbade er-

wärmt, wobei sich die Lösung gelb färbte und ein gelber Niederschlag ausfiel. Dieser wurde abfiltriert, in Wasser und etwas verd. Salzsäure auf dem Wasserbade gelöst und die intensiv gelbgefärbte Lösung mit Chlorzink als ein rothoranges Pulver gefällt. Das aus dem Chlorzinkdoppelsalz freigemachte Auramin, welches die Constitution

$$C_6 H_4 N(CH_3)_2$$

$$C - NH$$

$$C_{10} H_6 N \diagdown \begin{matrix} H \\ C_2 H_5 \end{matrix}$$

haben dürfte, konnte nicht krystallinisch erhalten werden.

Zur Darstellung des entsprechenden Ketons wurde nun die Rohschmelze in Wasser und etwas Salzsäure gelöst, mit Natronlauge bis zur alkalischen Reaction versetzt und das ausgeschiedene Monomethylanilin mit Wasserdampf überdestilliert. Das zurückbleibende Keton wurde nun mit Wasser gewaschen, zerrieben und getrocknet. Es löst sich leicht in Benzol und Aether, schwerer in Alkohol, sehr schwer in Ligroïn und fast gar nicht in Wasser. Es löst sich auch in verd. Säuren und wird aus der sauren Lösung als schwach gefärbte Flocken gefällt. Aus Alkohol krystallisiert es in prismatischen Kryställchen, welche grün gefärbt sind und bei 156—157° schmelzen.

Die Elementaranalyse ergab folgende Resultate:

I.) 0,1000 gr. Substanz lieferten 0,2910 gr. CO_2 und 0,0655 gr. H_2O.

II.) 0,2040 gr. Substanz lieferten 15,9 ccm. Stickstoff bei 14° und 740 mm.

			Berechnet		*Gefunden*
C_{21}	252	—	79,25 %		79,36 %
H_{22}	= 22	—	6,92 „	—	7,27 „
N_2	= 28	—	8,80 „		8,92 „
O	= 16	—	5,03 „	—	—
	318		100,00		

Die Constitutionsformel:

Dimethyläthyl-p-diamidophenylnaphtylketon.

Mit Dimethylanilin nach bekannter Weise condensiert, liefert dieses Keton einen blauen Farbstoff, der in Essigsäure sehr leicht löslich ist, schwerer in Wasser, woraus er krystallinisch zu erhalten ist. Durch Reduction liefert er eine bei 172—173° schmelzende Leukobase, welche später zu besprechen ist.

Hydrol.

3 gr. des Dimethyläthyl-p-diamidophenylnaphtylketon wurden auf dem Wasserbade in Alkohol gelöst und solange Natriumamalgam in kleinen Portionen eingetragen, bis eine Probe zur Trockne eingedampft und mit Essigsäure aufgenommen, eine tiefblaue Färbung lieferte. Darauf wurde die ganze Masse zur Trockne eingedampft, der Rückstand mit Salzsäure aufgenommen, mit Wasser verdünnt und bei Eiskühlung mit Ammoniak gefällt. Das Hydrol scheidet sich als ein bläulicher Niederschlag aus, welcher durch nochmaligem Lösen in Salzsäure und Fällen mit Ammoniak, ganz weiss zu erhalten ist. Die Krystallisationsversuche misslangen. Aus Alkohol scheidet es sich amorph oder schmierig aus. In Aether gelöst, bleibt es nach dem Verdunsten als eine glasige Masse zurück. Im Uebrigen zeigt dieser Körper alle die Eigenschaften der Hydrole. Er löst sich in conc. Salzsäure

mit gelber Farbe; auf Wasserzusatz fällt ein violetter Niederschlag aus, welcher bei weiterer Verdünnung sich mit blauer Farbe löst. Mit arom. Aminen bei Gegenwart von Salzsäure condensiert, liefert er Diphenylnaphtylmethanderivate. Es dürfte ihm also, aller Wahrscheinlichkeit nach, die Formel

$$C_6H_4N(CH_3)_2$$
$$C \begin{matrix} OH \\ H \end{matrix}$$
$$C_{10}H_6N \begin{matrix} H \\ C_2H_5 \end{matrix}$$

zukommen.

Condensation von Tetramethyldiamidobenzhydrol mit Aethyl-α-naphtylamin.

10 gr. Tetramethyldiamidobenzhydrol wurden in 7 gr. Salzsäure (1,18 sp. Gew.) und 20 ccm. Wasser gelöst und eine Lösung von 6,4 gr. Aethyl-α-naphtylamin in 5 gr. Salzsäure (1,18 sp. Gew.) und 20 ccm. Wasser zugegeben. Nach 4—5 stündigem Erwärmen auf dem Wasserbade, wurde die Flüssigkeit alkalisch gemacht und das überschüssige Amin mit Wasserdampf abgetrieben. Die zurückgebliebene Leukobase wurde gewaschen und auf dem Thontteller getrocknet. In Essigäther heiss gelöst und rasch abgekühlt, scheidet sie sich in Krystallkrusten ab, bei langsamem Verdunsten des Lösungsmittels aber krystallisiert sie in Prismen, welche bei 172—173° schmelzen und starke Fluorescenz zeigen.

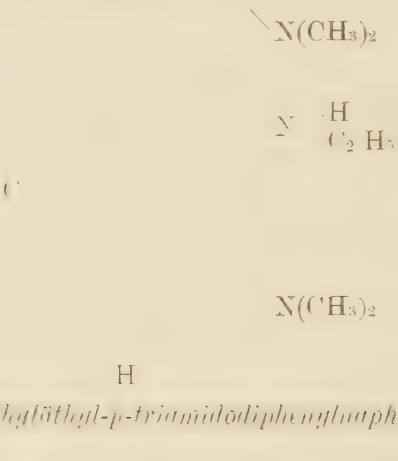
Analysenergebnisse:

I.) 0,1045 gr. Substanz lieferten 0,3140 gr. CO_2 und 0,0750 gr. H_2O.

II.) 0,2200 gr. Substanz lieferten 19,2 ccm. Stickstoff bei 15° und 752 mm.

		Berechnet		*Gefunden*
C_{29} = 348	—	82,26 %	—	81,94 %
H_{33} = 33	—	7,80 „	—	7,97 „
N_3 = 42	—	9,94 „	—	10,11 „
423		100,00		

Darnach die Constitutionsformel:



Tetramethyläthyl-p-triamidodiphenylnaphtylmethan.

Oxydation dieser Leukobase.

0,2 gr. Tetramethyläthyl-p-triamidodiphenylnaphtylmethan wurden in alkoholisch-essigsaurer Lösung mit der zweifachen theoretischen Menge Chloranil oxydiert und eine quantitative Ausfärbung gemacht. Dieselbe ergab die gleiche Intensität und Nüance, wie eine, mit der entsprechenden Menge krystallisierten Farbstoffs (aus Michlerschem Keton und Aethyl-α-naphthylamin) ausgeführte.

Die Oxydationsversuche mit Bleisuperoxyd verliefen weniger gut. Ein Versuch 1 Mol. Leukobase mit 3 Mol. Salzsäure und 1 Mol. Bleisuperoxyd in wässeriger Lösung zu oxydieren, ergab eine, hinter der berechneten Menge bleibende Quantität Farbstoff. Besser gelingt die Oxydation, wenn man 1 Mol. Leukobase in 1 Mol. Salzsäure und in Eisessig löst, mit Wasser verdünnt und 1 Mol. Bleisuperoxyd auf einmal zusetzt. Die Reaction verläuft langsam und ist erst nach einigen Stunden vollständig. Die quantitativen Ausfärbungen stehen an Intensität denjenigen nach, welche mit entsprechenden Mengen Farbstoff oder der, mit Chloranil oxydierten Leukobase, ausgeführt wurden und haben auch einen stumpferen Ton.

Condensation von Dimethyl-p-amidobenzomethylanilid mit Phenyl-α-naphtylamin.

10 gr. Dimethylamidobenzomethylanilid mit 10 gr. Phenyl-α-naphtylamin zusammengerieben wurden in einem Kölbchen mit 6—8 gr. Phosphoroxychlorid versetzt und in derselben Weise weiter behandelt, wie es bei der Condensation des Anilids mit Tolylnaphtylamin beschrieben wurde.

Löst man das braune Zwischenproduct in Alkohol, versetzt die Lösung mit starkem Ammoniak, erwärmt dann eine Zeitlang auf dem Wasserbade und filtriert, so scheidet sich beim Erkalten eine kleine Menge gelber Blättchen aus, welche bei ca. 172—176° schmelzen, aber nicht analysenrein erhalten werden konnten. Der Rest des Auramins scheidet sich schmierig aus. Dasselbe wurde nun in Salzsäure gelöst, Zinkchlorid zugegeben und mit Wasser das Zinkchloriddoppelsalz als rothoranges Pulver gefällt.

Das aus dem Zwischenproduct durch Zersetzung mit Kalilauge erhaltene Keton krystallisiert aus Toluol in hellgelben Nadeln, Schmelzpunkt 201—202°, welche in Alkohol fast ganz unlöslich sind.

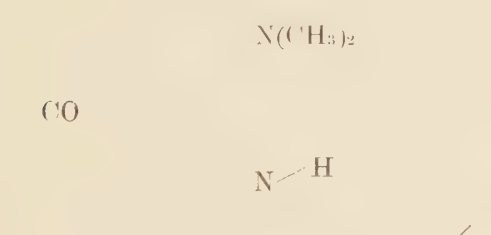
Analysenergebnisse:

I.) 0,1050 gr. Substanz lieferten 0,3139 gr. CO_2 und 0,0589 gr. H_2O.

II.) 0,3900 gr. Substanz lieferten 26,5 ccm. Stickstoff bei 13° und 743 mm.

			Berechnet		*Gefunden*
C_{24}	= 288	—	81,35 %	—	81,53 %
H_{22}	= 22	—	6,22 „	—	6,23 „
N_2	= 28		7,91 „		7,84 „
O	= 16		4,52 „	—	—
	354		100,00		

Hiernach die Constitutionsformel:



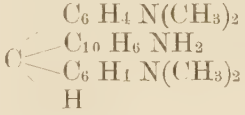
Dimethylphenyl-p-diamidophenylnaphtylketon.

Dieses Keton lässt sich durch Reduction mit Natriumamalgam in das entsprechende Hydrol überführen, was an der Farbenreaction zu erkennen ist. Grössere Mengen des Hydrols lassen sich jedoch wegen der geringen Löslichkeit des Ketons in Alkohol, nur schwer darstellen.

Condensiert man nach bekannter Weise dieses Keton mit Dimethylanilin, so erhält man einen mit dem technischen „Victoriablau B“ identischen Farbstoff, welcher durch Reduction leicht in die entsprechende Leukobase überführbar ist. Wird nun diese in einem Molekül Salzsäure und einem Ueberschuss von Essigsäure gelöst, so lässt sie sich durch Chloranil zu einem blauen Farbstoff oxydieren.

Condensation von Tetramethyldiamidobenzhydrol mit α-Naphtylamin.[1])

Diese Condensation wurde mittelst Salzsäure nach dem bekannten Verfahren ausgeführt, wobei sich ein Diphenylnaphtylmethanderivat bildet



welches sich schon an der Luft zu einem blauen Farbstoff oxydiert.

Führt man aber die Condensation mittelst Chlorzink aus, so bildet sich nicht mehr ein Diphenylnaphtylmethanderivat, sondern ein Auramin.

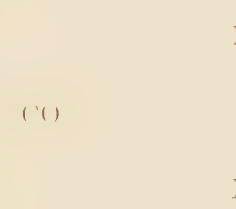
Condensation von Dimethyl-p-amidobenzomethylanilid mit Dimethyl-α-naphtylamin.

25 gr. Anilid wurden mit 17 gr. Dimethyl-α-naphtylamin und 20 gr. Phosphoroxychlorid 4—5 Stunden auf dem Wasserbade erwärmt. Die erhaltene Schmelze wurde nun in ca. 300 ccm. Wasser gelöst, alkalisch gemacht und das abge-

[1]) Freyss Inauguraldissertation.

spaltene Amin mit Wasserdampf übergetrieben. Der braune Rückstand wurde mit Ligroïn ausgekocht, dann in wenig Benzol gelöst, mit Ligroïn versetzt und verdunsten gelassen. Auf diese Weise erhielt man eine kleine Menge röthlicher Krystalle, welche auf porösem Thon von der anhaftenden Mutterlauge befreit und dann aus Alkohol umkrystallisiert wurden. Sie schmelzen bei 181—183°. Die Ausbeute an krystallinischem Product ist äusserst gering.

Seiner Bildung nach ist die Constitution dieses Ketons wahrscheinlich folgende:



also, *Tetramethyl-p-diamidophenylnaphtylketon.*

Die Condensation dieses Ketons mit Aminen zu Farbstoffen der Diphenylnaphtylmethanreihe verläuft ebenfalls sehr wenig glatt.

Das *Dimethyldiäthyl-p-diamidophenylnaphtylketon*, welches auch nur in geringer Ausbeute erhältlich ist, krystallisiert aus Alkohol in hellgelben Nadeln, welche bei 178—179 °schmelzen.

Condensation des Dimethyl-p-amidobenzomethylanilid mit secundären Aminen der Benzolreihe, wie Monomethylanilin und Aethyl-o-toluidin, scheint nicht stattzufinden. Dagegen reagiert es mit primären Aminen unter Bildung von Amidinen.

Condensation von Dimethyl-p-amidobenzomethylanilid mit Anilin.

10 gr. Dimethyl-p-amidobenzomethylanilid wurden mit 11 gr. Anilin und 4 gr. Phosphoroxychlorid in ein Kölbchen

mit Rückflusskühler gebracht und 4—5 Stunden lang auf dem Wasserbade erwärmt. Die braune Schmelze wurde dann in Wasser suspendiert, mit Natronlauge versetzt und das überschüssige Anilin mit Wasserdampf übergetrieben. Der Rückstand krystallisierte aus Alkohol in hellgelben Nadeln vom Schm.-P. 95—96°.

Die Elementaranalyse ergab folgende Resultate:

I.) 0,1020 gr. Substanz lieferten 0,300 gr. CO_2 und 0,0655 gr. H_2O.

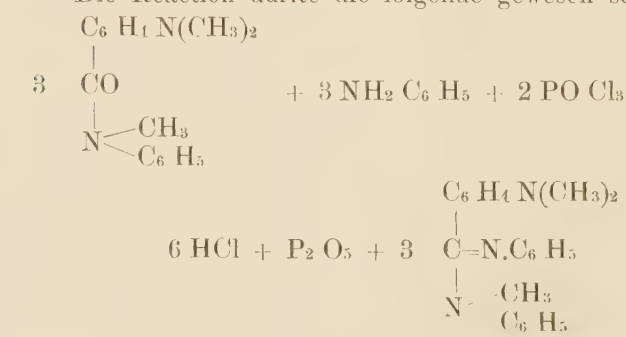
II.) 0,1945 gr. Substanz lieferten 22,3 ccm. Stickstoff bei 17° und 728 mm.

		Berechnet		*Gefunden*
C_{22} = 264	—	80,24 %	—	80,21 %
H_{23} = 23	—	6,99 „	—	7,11 „
N_3 = 42	—	12,77 „	—	12,73 „
329		100,00		

Diese Zahlen stimmen für die Amidinformel:

welche Formel auch dadurch bestätigt wird, dass dieser Körper, mit arom. Aminen condensiert, keine blaue Farbstoffe liefert; er kann also kein Keton sein.

Die Reaction dürfte die folgende gewesen sein:

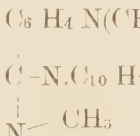


Condensation von Dimethyl-p-amidobenzomethylanilid mit α-Naphtylamin.

25 gr. Anilid mit 20 gr. α-Naphtylamin zusammengerieben und mit 20 gr. Phosphoroxychlorid versetzt, wurden auf dem Wasserbade ca. 6 Stunden lang erwärmt. Die so erhaltene, braune Schmelze wurde nun mit Wasser angerieben, wodurch sie zu einem gelben, flockigen Niederschlag zerfiel, welcher abfiltriert und getrocknet wurde. Darauf wurde er auf dem Wasserbade in wenig Alkohol gelöst, eine Lösung von alkoholischem Kali zugesetzt und erkalten gelassen, wobei sich ein bräunlicher Körper ausschied, welcher beim Absaugen zum Theil verschmierte. Die Schmiere wurde durch verd. Salzsäure entfernt, der zurückgebliebene Niederschlag konnte aber nicht krystallinisch erhalten werden.

Aus dem alkoholischen Filtrat liess sich noch mit verd. Salzsäuze eine Menge des hellbraunen Körpers ausfällen, welcher abgesaugt, mit Wasser gewaschen und getrocknet wurde. Krystallisationsversuche misslangen hier ebenfalls.

Das so erhaltene Product giebt durch Condensation mit Dimethylanilin mittelst Phosphoroxychlorid keinen Farbstoff. Es dürfte sich also auch hier kein Keton, sondern ein Amidin gebildet haben, etwa folgendes:



Endlich scheint sich das Dimethyl-p-amidobenzomethylanilid auch mit Phenolen zu condensieren. Hierbei wurden die folgenden Resultate erhalten.

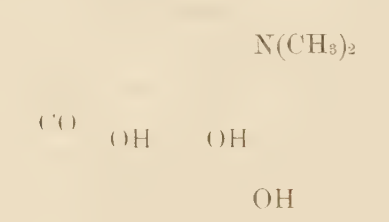
Condensation von Dimethyl-p-amidobenzomethylanilid mit Phenolen.

10 gr. Dimethyl-p-amidobenzomethylanilid mit 5 gr. Pyrogallol zusammengerieben wurden mit 4 gr. Phosphoroxy-

chlorid versetzt und 4—5 Stunden auf dem Wasserbade erwärmt, wobei sich die Masse zunächst gelbbraun färbte und schliesslich zu einer rothbraunen Schmelze erstarrte. Dieses Zwischenproduct löst sich leicht in Alkohol und färbt tannierte Baumwolle gelbbraun. Mit Wasser angerieben zerfällt es in einen gelben Niederschlag, welcher in Alkohol und in Eisessig mit rothbrauner Farbe löslich ist. In Wasser, Benzol und Aether ist es ganz unlöslich.

Die Krystallisationsversuche misslangen.

Seiner Entstehung nach, dürfte dieser Körper ein Keton, etwa von der Constitution



sein.

In Salzsäure gelöst fällt es auf Zusatz von Alkali als ein grünlicher Niederschlag aus, vielleicht ein Alkalizalz. Wird dies in conc. Schwefelsäure gelöst, so scheidet es sich beim Verdünnen mit Wasser nicht mehr aus. Durch conc. Salpetersäure scheint es zersetzt zu werden.

Analog durchgeführte Condensationen mit Resorcin und β-Naphtol lieferten Producte, welche tannierte Baumwolle mit bedeutend helleren Nüancen färbten und die auch nicht krystallinisch erhalten werden konnten.

Schlussfolgerungen.

I.) Das Dimethyl-p-amidobenzomethylanilid resp. Diäthyl-p-amidobenzoäthylanilid condensiert sich nicht nur mit tertiären, sondern auch mit secundären arom. Aminen der Naphtalinreihe unter Bildung von complicierteren Auraminen, welche durch Einwirkung von Alkali Amin abspalten und gemischte Ketone liefern.

Von uns wurden folgende Ketone dargestellt:

1. Dimethyl-p-tolyl-p-diamidophenylnaphtylketon.
2. Diäthyl-p-tolyl-p-diamidophenylnaphtylketon.
3. Dimethyläthyl-p-diamidophenylnaphtylketon.
4. Dimethylphenyl-p-diamidophenylnaphtylketon.
5. Tetramethyl-p-diamidophenylnaphtylketon.
6. Dimethyldiäthyl-p-diamidophenylnaphtylketon.

II.) Die obigen Ketone condensieren sich wieder mit arom. Aminen zu Diphenylnaphtyl- resp. Phenyldinaphtylmethanderivaten, welche sich zu den entspr. Leukobasen reduzieren lassen. Wir stellten die folgenden Derivate dieser Classe dar:

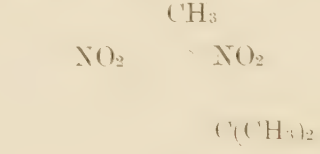
1. Tetramethyl-p-tolyl-p-triamidodiphenylnaphtylcarbinolchlorid, identisch mit dem Condensationsproduct von Tetramethyldiamidobenzophenon und p-Tolyl-α-naphtylamin.
2. Tetramethyl-p-tolyl-p-triamidodiphenylnaphtylmethan; lässt sich durch Chloranil oxydieren.
3. Tetraäthyl-p-tolyl-p-triamidodiphenylnaphtylcarbinolchlorid, identisch mit dem „Nachtblau“ des Handels.
4. Tetramethyläthyl-p-triamidodiphenylnaphtylmethan; lässt sich durch Chloranil und Bleisuperoxyd oxydieren.

III.) Das Dimethyl-p-amidobenzomethylanilid condensiert sich nicht mit sec. Aminen der Benzolreihe, wohl aber mit prim. Aminen unter Bildung von Amidinen.

IV. Das Dimethyl-p-amidobenzomethylanilid scheint sich auch mit Phenolen zu condensieren unter Bildung der entspr. Ketone.

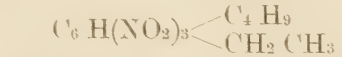
Untersuchungen über einige Derivate des Butylnaphtalins.

Im Laufe des Jahres 1891 publicierte A. Bauer[1]) eine Reihe von Untersuchungen über den künstlichen Moschus, der bekanntlich das Trinitrobutyltoluol



ist, welches durch Nitrieren von Butyltoluol mit 1 Th. Salpetersäure 1,51 sp. Gew. und 2 Th. rauch. Schwefelsäure von 15 % Anhydridgehalt dargestellt wurde.

Auf ähnliche Weise erhielt Baur das Trinitrobutyläthylbenzol

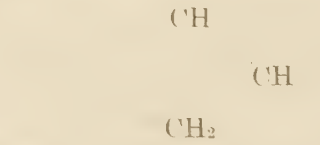


und das Trinitrobutylxylol

$$C_6 (CH_3)_2 (C_4 H_9) (NO_2)_3,$$

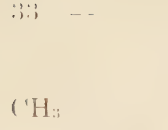
welche beide Producte ebenfalls sehr intensiv nach Moschus riechen.

Später studierte A. Meyer[2]) die Einwirkung von tert. Butylchlorid auf Verbindungen mit geschlossener Seitenkette, nämlich auf Inden



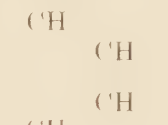
[1]) Ber. XXIV, 2832. [2]) Inaugural-Dissertation.

und Hydrinden

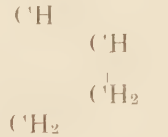


bei Gegenwart von Chloraluminium. Das Inden selbst liess sich nach der eben erwähnten Friedel-Crafts'schen Reaction nicht butylieren, dagegen erhielt er aus dem gesättigten Hydrinden eine Verbindung, welche, mit rauch. Salpetersäure behandelt, das Trinitrobutylhydrinden liefert, einen stark nach Moschus riechenden Körper.

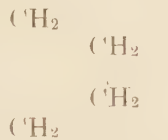
Es war nun interessant, die Einwirkung von tert. Butylchlorid und Chloraluminium auf analog constituierte Verbindungen mit längerer Seitenkette, so z. B.: auf Naphtalin



resp. auf Dihydronaphtalin



und auf Tetrahydronaphtalin



zu studieren und zu sehen, ob die eventuell erhaltenen Butylderivate derselben, nicht auch durch Nitrieren nach Moschus riechende Nitroverbindungen liefern würden.

Zur Aufklärung dieser Fragen wurden die folgenden Untersuchungen vorgenommen.

Darstellung des Butylnaphtalins.

Das Butylnaphtalin wurde zuerst von R. Wegscheider[1]) dargestellt, indem er 2 Th. Naphtalin zum Schmelzen erhitzte, dann 1 Th. Isobutylchlorid hinzufügte und zum Schluss Aluminiumchlorid in kleinen Portionen in die übersättigte Naphtalinlösung eintrug. Er erhielt auf diese Art neben etwas unverändert gebliebenem Naphtalin, ein farbloses, bei ca. 280° siedendes Öl, welches er für Isobutylnaphtalin hielt und ausserdem noch eine kleine Menge weisser Krystalle, zum Theil Nadeln vom Schm. P. ca. 180° und Blättchen vom Schm. P. 146—147°, welche wahrscheinlich $\alpha\beta$-Dinaphtyl resp. $\alpha\alpha$-Dinaphtyl waren.

Später versuchte A. Baur[2]) das Butylnaphtalin darzustellen aus Naphtalin und Isobutylbromid durch Behandeln mit Chloraluminium auf dem Wasserbade und Ueberdestillieren des Kohlenwasserstoffes mit Wasserdampf. Das so erhaltene Butylnaphtalin erwies sich als identisch mit dem von Wegscheider dargestellten.

Ich arbeitete folgendermassen: In einen, mit Rückflusskühler versehenen, Kolben wurden 220 gr. Naphtalin gebracht, ca. 300 gr. reiner trockener Schwefelkohlenstoff hinzugefügt und bis zur vollständigen Auflösung des Naphtalins erwärmt. Um jede Feuchtigkeit zu vermeiden, wurde an dem Rückflusskühler eine Chlorcalciumröhre angebracht. Die Lösung wurde dann mit 160 gr. tertiärem Butylchlorid versetzt und schliesslich fein geriebenes Aluminiumchlorid in kleinen Portionen eingetragen. Es trat sofort eine stürmische Reaction ein, wobei sich ein starker Salzsäurestrom entwickelte und die Flüssigkeit sich nach und nach tiefbraun färbte. Nachdem die Reaction vollendet war und auf weiteren Zusatz von Chloraluminium sich keine Salzsäure mehr entwickelte, was nach ca. zweistündigem Erwärmen der Fall ist, wurde erkalten gelassen und der Kolbeninhalt dann in verd. Salzsäure (1 : 3) eingegossen, um das Aluminiumchlorid zu zersetzen. Die Schwefelkohlenstoffschicht wurde getrennt, mit Chlor-

[1]) Monatsh. f. Chem. 5 – 236. [2]) Ber. XXVII. 1623.

calcium getrocknet und der Schwefelkohlenstoff auf dem Wasserbade übergetrieben. Der tiefbraun gefärbte Rückstand wurde dann der fractionierten Destillation unterworfen. Es gieng zunächst noch etwas Schwefelkohlenstoff über, dann von 218° bis 255° zum grössten Theil unverändert gebliebenes Naphtalin. Bei Anwendung des Hempel'schen Aufsatzes destillierte dann zwischen 260 und 270° eine kleine Menge eines farblosen Öles und die Hauptmenge zwischen 270 und 272°. Bis 290° giengen noch kleine Mengen Flüssigkeit über und von dieser Temperatur an, unter fortwährendem Steigen des Thermometers, eine nicht unbeträchtliche Menge eines weissen Körpers, welcher zum Theil aus Alkohol in Nadeln vom Schm. P. ca. 80° krystallisierte.

Der zwischen 270 und 272° übergehende Antheil, welcher mit dem Thermometer im Dampfe gegen 280° destillierte, dürfte mit dem von Wegscheider als Isobutylnaphtalin beschriebenen Kohlenwasserstoff identisch sein, jedoch ist er, seiner Bildung nach, kein Iso- sondern ein tertiäres Butylnaphtalin. Diese Umlagerung der Isobutylgruppe in eine tertiäre wurde bereis von Schramm[1]) und Bauer[2]) beobachtet und scheint überhaupt ganz allgemein stattzufinden. —

Die Oxydationsversuche zur Ortsbestimmung der Butylgruppe waren von keinem Erfolg begleitet. Dieselben wurden folgendermassen ausgeführt:

Oxydation mittelst Salpetersäure.

6 gr. Butylnaphtalin wurden mit ca. 300 gr. Wasser und 30 gr. Salpetersäure von 1,38 sp. Gew. in einem Kolben mit gutem Rückflusskühler 10 Tage lang im Sieden erhalten, wobei die Flüssigkeit sehr heftig stösst. Nach Verlauf der 10 Tage war das Öl von der Oberfläche verschwunden. Die Flüssigkeit wurde hierauf mit Natronlauge neutralisiert und eingeengt. Da sich nun beim Behandeln mit Salpetersäure nichts ausschied, so wurde die Masse ausgeäthert, jedoch hinterliess der Aether beim Verdunsten auch keinen Rückstand.

[1]) Monatsh. f. Chem. 9. 613—625. [2]) Ber. XXIV, 2832.

Oxydation mittelst Kaliumpermanganat.

5 gr. Butylnaphtalin wurden in einen Kolben mit Rückflusskühler gebracht, mit Natronlauge versetzt und nach und nach eine Lösung von 34 gr. Kaliumpermanganat in 750 ccm. Wasser unter fortwährendem Schütteln eingetragen und hierauf zum Kochen erhitzt. Die Oxydation vollzog sich sehr langsam. Nachdem das Öl von der Oberfläche der Flüssigkeit fast ganz verschwunden war, was erst nach fünftägigem Kochen erfolgte, wurde die Flüssigkeit von dem reichlich ausgeschiedenen Mangansuperoxyd abfiltriert und mit Salzsäure stark angesäuert, wobei sich nichts ausschied. Es wurde nun auf dem Wasserbade eingedampft. Es schied sich zuerst etwas unangegriffenes Öl aus, dann erstarrte das Ganze zu einer gelatinartigen Masse, welche ganz zur Trockne eingedampft und dann im Soxhlet mit Aether extrahiert wurde. Beim Verdunsten des Aethers blieb nur eine kleine Menge Öl zurück.

Oxydation mittelst Chromsäure.

In einem kleinen Kolben wurden 5 gr. Butylnaphtalin in Eisessig gelöst und dann in der Kälte 10,9 gr. Chromsäure in kleinen Portionen eingetragen. Sowohl bei der Oxydation in der Kälte als auch nach kurzem Erwärmen der Flüssigkeit auf dem Wasserbade, schied sich beim Giessen einer kleinen Probe in Wasser und Extrahieren mit Aether, nach Verdunstung des letzteren, nur ein Öl aus. Wurde längere Zeit erwärmt, so war auch der ölige Rückstand verschwunden.

Es dürfte also in den drei Fällen die zunächst gebildete Naphtoësäure sich weiter zu Phtalsäure und diese zu Kohlensäure oxydiert haben, bevor ein zweiter Theil des Öls von dem Oxydationsmittel angegriffen wird.

Ich versuchte nun die Constitution des Butylnaphtalins auf indirectem Wege zu bestimmen, indem ich direct α-Butylnaphtalin bei Anwendung der Fittig'schen Synthese darzustellen suchte, um dieses mit dem, durch die Friedel-Crafts'sche Reaction erhaltenen Kohlenwasserstoff zu vergleichen.

Zu diesem Zwecke wurden ca. 200 ccm. wasserfreier Aether in einen Kolben mit Rückflusskühler gebracht und ca. 15 gr. blankes, in dünnen Scheiben geschnittenes Natrium eingetragen. Nachdem die eingetretene Wasserstoffentwickelung aufgehört hatte, wurde der Kolben auf ca. Null Grad abgekühlt und sodann ein Gemisch von 30 gr. α-Jodnaphtalin (aus α-Naphtylamin nach Sandmeyer dargestellt) und 24 gr. tert. Butylchlorid eingetragen. Es trat zunächst keine Reaction ein, die Masse hatte sich jedoch nach zwölfstündigem Stehen in der Kälte verändert. Es wurde dann der Aether auf dem Wasserbade abgetrieben und der Rückstand der fractionierten Destillation unterworfen.

Es gieng zum grössten Theil Naphtalin über mit Spuren eines gelblichen Öls verunreinigt, sodann stieg das Thermometer rasch über 300°, bei welcher Temperatur noch kleine Mengen eines braunen, scharfriechenden Öls destillierten. Da die Menge des mit dem Naphtalin übergegangenen Öles zu gering war, konnte dasselbe nicht isoliert werden. — Die Fittig'sche Synthese verläuft also in diesem Falle durchaus nicht glatt. —

Nitrierung des Butylnaphtalins mit Salpeterschwefelsäure.

10 gr. Butylnaphtalin wurden in einen, durch Eiswasser gekühlten, Kolben gebracht und allmählig, unter fortwährendem Umrühren, ein Gemisch von 4,5 gr. 76 procentiger Salpetersäure und 5,5 gr. conc. Schwefelsäure von 97 % H_2SO_4-Gehalt eingetragen, wobei die Masse sofort gelb wird und sich ein röthliches Öl aus dem Nitrierungsgemisch ausscheidet. Darauf wurde der Kolben auf dem Wasserbade gelinde erwärmt (bei höherem Erhitzen tritt Oxydation ein, was sich an dem Auftreten rother Dämpfe erkennen lässt).

Nach ca. 20 Minuten wurde der Kolbeninhalt in eiskaltes Wasser langsam einfliessen gelassen, wobei sich ein sehr dickflüssiges, orange gefärbtes Öl ausschied, welches bei starker Abkühlung und längerem Stehen nicht erstarrte. Sodann wurde dieses Öl auf dem Wasserbade getrocknet, in Eisessig

gelöst, mit überschüssiger rauch. Salpetersäure versetzt und weitere 3 Stunden auf ca. 60° erhitzt. Hiernach wurde die Eisessiglösung allmählig in eiskaltes Wasser gegossen, wobei diesmal, neben wenig Öl, ein fester, gelblichweisser Niederschlag sich ausschied. Dieser lässt sich durch vorsichtiges Ausziehen mit Alkohol von dem Öle trennen und krystallisiert aus der verd. alkoholischen Lösung in gelblichen Nadeln, die gereinigt den Schm. P. 131—132° zeigten. Sie sind leicht löslich in Aether, scheiden sich aber aus demselben in öliger Form ab. Dieses Nitroderivat „riecht nicht nach Moschus".

Stickstoffbestimmung:

0,2045 gr. Substanz lieferten 19,2 ccm. Stickstoff bei einer Temperatur von 18° C. und einem Druck von 743 mm.

Berechnet für $C_{14}H_{14}(NO_2)_2$:	Gefunden:
N— 10,25 %	10,48 %

Dasselbe Binitrobutylnaphtalin kann erhalten werden durch Nitrieren von Butylnaphtalin in Eisessiglösung mit rauch. Salpetersäure. Man arbeitet zunächst in der Kälte und erwärmt dann auf dem Wasserbade solange, bis ein Tropfen der Flüssigkeit, in kaltes Wasser gegossen, erstarrt. Das Product krystallisiert ebenfalls in Nadeln und schmilzt, wie das vorige, bei 131—132°.

Ein Trinitrobutylnaphtalin wurde bereits von Baur[1]) dargestellt und zeigt auch keinen Moschusgeruch.

Nitrierung des Butylnaphtalins mit 100procentiger Salpetersäure.

Die Nitrierung mittelst 100-procentiger Salpetersäure ist mit Vorsicht auszuführen, denn, beim Fallen eines jeden Tropfens des Kohlenwasserstoffes in die Säure, treten, unter plötzlicher Erwärmung, kleine Explosionen ein, welche das Verspritzen der Säure zur Folge haben. Um diesen Uebelstand zu vermeiden, bediente ich mich folgender Einrichtung: die Salpetersäure wurde in eine Eprouvette gebracht und in eine Kältemischung gestellt, am besten in einem Stehkölbchen

[1]) Ber. XXVII. 1623.

mit breitem Halse. Dann wurde aus einer zweiten Eprouvette, welche zu einer Kapillare ausgezogen war, das Öl in den Boden der Säure einfliessen gelassen. Durch das kleinere sp. Gew. steigt jeder Öltropfen durch die ganze Schicht der Säure bis zur Oberfläche derselben und wird dadurch vollkommen nitriert. Nach ca. ½ Stunde wurde der Eprouvetteninhalt in Eiswasser gegossen, wobei sich ein fester gelblicher Niederschlag ausschied, welcher sich an der Luftpumpe gut absaugen liess. Dieses Nitroderivat ist in Alkohol und Aether leicht löslich, aber sehr schwer daraus krystallinisch zu erhalten.

Auch dieses Nitroderivat riecht nicht nach Moschus.

Zur Characterisierung des Butylnaphtalins wurden die Sulfosäure und das Amid derselben dargestellt.

Butylnaphtalinsulfosäure.

In ein, in einer Kältemischung befindliches, Kölbchen wurde ein Gemisch von 27,5 gr. rauch. Schwefelsäure von 20 % Anhydridgehalt und 12 gr. conc. 97procentiger Schwefelsäure gebracht und darauf 10 gr. Butylnaphtalin tropfenweise eingetragen. Die Flüssigkeit schwärzte sich und roch schwach nach schwefliger Säure. Nach zwölfstündigem Stehen löste sich ein Tropfen noch nicht ganz klar in Alkali auf, weshalb die ganze Masse noch ca. 20 Minuten auf dem Wasserbade erwärmt wurde. Nach dem Erkalten entstand, durch Giessen des Kolbeninhaltes in Wasser, eine klare, bräunliche Lösung, welche mit Bariumcarbonat neutralisiert wurde. Das gefällte schwefelsaure Barium wurde abfiltriert und, um eventuell mitgefälltes Bariumsulfonat zurückzugewinnen, mit Wasser gekocht und heiss filtriert. Die gesammte Flüssigkeit wurde dann bis zum Beginn der Krystallisation eingeengt und langsam erkalten gelassen. Es krystallisierte das Bariumsalz der Butylnaphtalinsulfosäure in weissen Blättchen heraus, welche abgesaugt und bis zum constanten Gewichte getrocknet wurden.

Bariumbestimmung.

2,701 gr. Substanz lieferten 0,960 gr. $BaSO_4$.

Berechnet für $(C_{14}H_{15}SO_3)_2Ba$	Gefunden
Ba — 20,66 %	20,89 %

Die freie Säure ist ausserordentlich leicht löslich in Wasser und scheidet sich beim Eindampfen als weisses Krystallpulver ab.

Butylnaphtalinsulfamid.

9 gr. des Bariumsulfonats wurden in Wasser gelöst und mit 2 gr. Natriumcarbonat versetzt. Das gefällte Bariumcarbonat wurde abfiltriert und die Lösung des Natriumsulfonats zur Trockne eingedampft. Der Rückstand wurde nun mit Phosphorpentachlorid zusammengerieben, wobei die Masse auf einmal ölig wird, sich braun färbt und bei weiterem Reiben zu einer dicken Paste erstarrt. Diese wurde sodann mit Wasser aufgenommen, wobei das gebildete Chlornatrium in Lösung geht und das Sulfochlorid als ein weisser, flockiger Niederschlag zurückbleibt. Dieser wurde abgesaugt, mit alkoholischem Ammoniak versetzt und ca. $^1/_2$ Stunde auf dem Wasserbade erwärmt und darauf zur Trockne eingedampft. Der Rückstand wurde nun mit Wasser aufgenommen, filtriert, in heissem Alkohol gelöst, wieder filtriert und krystallisieren gelassen. Das Sulfamid, welches seiner Bildung nach die Constitution

$$C_{14}H_{15}SO_2NH_2$$

haben muss, scheidet sich in kleinen, bräunlichen Blättchen aus, welche gegen 277 bis 280° schmelzen, und die nicht analysenrein erhalten werden konnten.

Butylierung des Dihydronaphtalins.

Das Dihydronaphtalin wurde nach der von Bamberger[1]) angegebenen Methode dargestellt, nämlich durch Uebergiessen einer heissen, amylalkoholischen Lösung von Naphtalin auf metallisches Natrium. Es siedet bei 211° und bräunt sich

[1]) Ber. XX. 3075.

an der Luft. In Schwefelkohlenstoff gelöst, tert. Butylchlorid zugegeben und dann mit Aluminiumchlorid behandelt, geht schon in der Kälte eine stürmische Reaction vor sich, wobei die ganze Masse verharzt.

Darstellung des Tetrahydronaphtalins.

Dieser Kohlenwasserstoff ist auf verschiedene Weise dargestellt worden. Im Jahre 1868 wurde er von Berthelot[1]) in kleiner Menge erhalten, durch Erhitzen von 1 Th. Naphtalin mit 20 Th. Jodwasserstoffsäure in conc. Lösung auf 280°.

Später stellte es Baeyer[2]) dar durch Erhitzen von Naphtalin mit dem doppelten Gewicht von Jodphosphonium auf 170—190° während 8 Stunden. Es bilden sich dabei schmierige Nebenproducte.

Nach Graebe[3]) erhält man Tetrahydronaphtalin durch Erhitzen von 10 Th. Naphtalin mit 3 Th. Phosphor und 9 Th. Jodwasserstoff während 6—8 Stunden in einer zugeschmolzenen Glasröhre auf 220—250°.

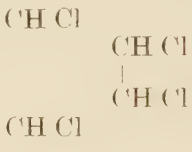
Bamberger und Bordt[4]) stellten es dar durch Einwirkung von Kupfervitriollösung auf α-Tetrahydronaphtylhydrazin, welches seinerseits aus α-Tetrahydronaphtylamin durch Diazotieren und Reduzieren erhalten wurde.

Schliesslich wurde es von Friedel und Crafts[5]) dargestellt durch Hydrolysierung des Natriumsulfonates mittelst Phosphorsäure von 60° Bè. in grossem Ueberschuss. Die Sulfosäure erhielten Friedel und Crafts, indem sie die, gegen 200° siedende Fraction des Einwirkungsproductes von Chloraluminium auf Naphtalin, mit conc. Schwefelsäure behandelten. Diese Sulfosäure soll in Salzsäure unlöslich sein.

Von allen diesen Methoden, sind nur die von Graebe und die von Bamberger und Bordt zur Darstellung grösserer Mengen brauchbar, jedoch ist erstere unbequem und die zweite sehr umständlich. Aus diesem Grunde wurde versucht, das Tetrahydronaphtalin auf eine bequemere Art darzustellen,

[1]) Bull. soc. chim. 1868 I. Semester. [2]) Ann. 155. 276. [3]) Ber. 5. 678. [4]) Ber. XXII. 631. [5]) Compt. rend. 109. 95—99.

welche gleichzeitig erlaube, mit grösseren Mengen zu arbeiten. Als Ausgangsmaterial wurde das Naphtalintetrachlorid



gewählt, welches durch Reduction das entsprechende Naphtalintetrahydrür geben sollte.

Die Reduction in äthylalkoholischer Lösung mittelst Natriumamalgam, war wegen der Schwerlöslichkeit des Naphtalintetrachlorids nicht geeignet.

Der Versuch, in Eisessiglösung mittelst metallischen Natriums zu reduzieren, misslang ebenfalls.

Reduction des Naphtalintetrachlorids mittelst Jodwasserstoffsäure.

5 gr. feinzerriebenes Naphtalintetrachlorid wurden in einen Kolben mit Rückflusskühler gebracht und 18 gr. einer 52-procentigen Jodwasserstoffsäure, sowie etwas rother Phosphors hinzugegeben und hierauf ca. 2 Stunden lang zum Kochen erhitzt. Nach dem Erkalten wurde die Masse mit Natriumbisulfit behandelt, wobei sich eine ölige Schicht ausschied, welche mit Aether aufgenommen und dann mit Soda und Wasser gewaschen wurde. Die ätherische Lösung getrocknet und dann verdunsten gelassen, hinterliess ein ziemlich dünnflüssiges Öl, welches neutrale Permanganatlösung fast momentan entfärbte, was auf die Existenz von hydrierten Kohlenwasserstoffen, — besonders von solchen, welche doppelte Bindungen enthalten (Dihydronaphtalin?), — hinweist.

Ein Theil dieses Öls wurde auf Chlor geprüft und zeigte sich, dass auch noch chlorhaltige Derivate darin vorhanden waren.

Glatter verläuft die Reduction in amylalkoholischer Lösung mittelst Natrium.

Reduction des Naphtalintetrachlorids in amylalkoholischer Lösung mittelst Natrium.

20 gr. Naphtalintetrachlorid wurden in ca. 300 gr. entwässertem Amylalkohol, in einem, mit gutem Rückflusskühler versehenen Kolben, gelöst, zum Kochen erhitzt und darauf 26 gr. (das doppelte der berechneten Menge) Natrium in feinen Scheiben allmählig eingetragen. Es erfolgte sofort eine sehr stürmische Reaction unter reichlicher Abscheidung von Chlornatrium. Nach völliger Auflösung des Natriums wurde eine kleine Probe in Wasser gegossen, die amylalkoholische Schicht abgehoben und auf Chlor geprüft. Sie zeigte noch die Anwesenheit von Chlor an. Darauf wurde wieder zum Kochen erhitzt und soviel Natrium nach und nach eingetragen, bis eine kleine Probe keine Chlorreaction mehr zeigte. Dazu waren noch ca. 10 gr. Natrium erforderlich. Sodann wurde die noch heisse Lösung in Wasser gegossen, um das Natriumamylat zu zersetzen und die amylalkoholische Schicht, welche den Kohlenwasserstoff gelöst enthält, abgetrennt und über calcinierter Pottasche getrocknet. Aus einem, mit Lebel'schem Aufsatz versehenen Kolben, wurde dann der Amylalkohol möglichst abgetrieben und der Rest aus einem Kölbchen mit Hempel'schem Rohr destilliert. Nachdem der grösste Theil des Amylalkohols übergegangen war, stieg die Temperatur rasch auf 200°. Es giengen zwischen 200 und 202° 10 gr. eines farblosen, stark lichtbrechenden Öls über und im Kolben blieb eine geringe Menge eines festen Körpers zurück. Um die letzten Spuren von Amylalkohol zu entfernen, wurde das Öl über Natrium destilliert, wobei man schliesslich 8 gr. einer bei 202—203° (uncorr.) siedenden Flüssigkeit erhielt.

Dieses Öl hat einen scharfen, naphtalinähnlichen Geruch, bräunt sich beim Stehen an der Luft und erstarrt nicht beim Abkühlen unter — 10°.

Ein Theil dieses Öles wurde noch wiederholt über Natrium destilliert und der genau bei 203° (uncorr.) siedende Antheil sofort in die, zur Analyse bereiteten, Glaskügelchen eingefüllt.

Die Elementaranalyse ergab folgende Resultate:

I.) 0,2490 gr. Substanz lieferten 0,8100 gr. CO_2 und 0,1970 gr. H_2O.

II.) 0,1915 gr. Substanz lieferten 0,6170 gr. CO_2 und 0,1520 gr. H_2O.

III.) 0,2045 gr. Substanz lieferten 0,6580 gr. CO_2 und 0,1690 gr. H_2O.

	Berechnet für $C_{10}H_{12}$	*Gefunden* I.	II.	III.
C	— 90,91 %	88,7	87,8	87,7 %
H	— 9,09 „	8,7	8,8	9,1 „
	100,00	97,4	96,6	96,8

Um sich dieses constante Defizit von ca. 3 % Kohlenstoff zu erklären, wurde der Körper auf Chlor geprüft. Es konnte jedoch kein solches nachgewiesen werden.

Mit Bleichromat später ausgeführte Verbrennungen ergaben auf 100 gut stimmenden Resultate:

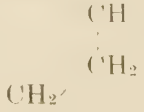
I.) 0,3045 gr. Substanz lieferten 1,0324 gr. CO_2 und 0,2198 gr. H_2O.

II.) 0,2100 gr. Substanz lieferten 0,7010 gr. CO_2 und 0,1790 gr. H_2O.

	Berechnet für $C_{10}H_{12}$	für $C_{10}H_{10}$	*Gefunden* I.	II.
C	— 90,91 %	92,29 %	92,46	91,04
H	— 9,09 „	7,71 „	8,01	9,47
	100,00	100,00	100,47	100,51

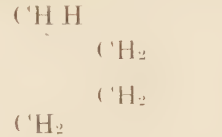
Aus diesen Zahlen lässt sich ein Gemisch von Di- und Tetrahydronaphtalin vermuthen, und dies wurde durch folgenden Versuch auch bestätigt:

Wäre es Dihydroderivat



so müsste es glatt ein Mol. Brom (Br_2) addieren unter Auf-

lösung der doppelten Bindung, während das gesättigte Tetrahydroderivat nur ein halbes Molekül aufnehmen würde



unter Abspaltung von Bromwasserstoff.[1])

Zur Ausführung dieses Versuches wurden 2 gr. des Kohlenwasserstoffs in Chloroform gelöst, in Eiswasser gestellt und dann aus einer Bürette eine Lösung von 2,4 gr. (1 Mol.) Brom in 20 ccm. Chloroform tropfenweise und unter stetigem Umrühren zufliessen gelassen. Die ersten 5,3 ccm. der Bromlösung wurden sofort absorbiert, dann färbte sich die Lösung braun und es bildete sich Bromwasserstoff, besonders nach längerem Stehen in zugeschlossenem Gefäss entwich beim Oeffnen desselben Bromwasserstoffgas in grosser Menge. Der Kohlenwasserstoff bestand also, aller Wahrscheinlichkeit nach, aus einem Gemisch von ca. 75 % Tetrahydronaphtalin und ca. 25 % Dihydroderivat, dessen Bromadditionsproduct wieder in amylalkoholischer Lösung mit Natrium behandelt, gänzlich zu Tetrahydronaphtalin reduziert werden könnte. Dieser Versuch wurde wegen Mangel an Substanz nicht ausgeführt, was übrigens zur Butylierung, dem Hauptzwecke der Arbeit, auch nicht nöthig war.

Butylierung des Tetrahydronaphtalins.

15 gr. Tetrahydronaphtalin in ca. 45 gr. reinem trockenem Schwefelkohlenstoff gelöst, wurden in einem, mit Rückflusskühler versehenen, Kolben mit 8,6 gr. tert. Butylchlorid versetzt und feingeriebenes Chloraluminium in kleinen Portionen eingetragen. Es geht schon in der Kälte eine sehr regelmässige Reaction vor sich unter reichlicher Salzsäureentwickelung. Als nach Beendigung der Reaction und auf Zusatz von etwas Chloraluminium sich keine Salzsäure mehr

[1]) Ber. V. 678.

entwickelte, wurde die Masse mit Wasser und etwas Salzsäure versetzt, die Schwefelkohlenstoffschicht abgetrennt und die wässerige Flüssigkeit noch mit Aether extrahiert und getrocknet. Darauf wurden auf dem Wasserbade der Aether und der Schwefelkohlenstoff abgetrieben und der Rest fractioniert destilliert. Etwa die Hälfte der Masse gieng zwischen 230° und 278° über, das Uebrige ist fest und siedet oberhalb 360°. Der flüssige Antheil wurde nochmals der fractionierten Destillation unterworfen u. zw. giengen ca. $^2/_3$ des Ganzen zwischen 220 und 250° über und der Rest zwischen 260 und 272°. Es scheint sich also das Tetrahydronaphtalin butyliert zu haben.

Durch Nitrieren mit Salpeterschwefelsäure entsteht aus beiden Fractionen ein braunes, dickflüssiges Öl, welches keinen Moschusgeruch besitzt. Durch Nitrieren mit 100-procentiger Salpetersäure wurden aus den beiden Fractionen gelbliche feste Körper erhalten, welche ebenfalls nicht nach Moschus riechen. Diese Körper sind in Alkohol und Aether leicht löslich, scheiden sich aber wieder amorph aus.

Es wurde schliesslich auch versucht das Butyltetrahydronaphtalin auf andere Weise darzustellen, durch Chlorieren von Butylnaphtalin und Reduzieren des event. erhaltenen Butylnaphtalintetrachlorids.

Zu diesem Zwecke wurden 10 gr. Butylnaphtalin in viel überschüssigem Chloroform gelöst, auf 0° abgekühlt und 6 Stunden lang ein trockner Chlorstrom eingeleitet. Darauf wurde das Chloroform abdestilliert und der Rest auf dem Wasserbade möglichst eingedampft. Es blieb ein Öl zurück, welches beim Erkalten sehr dickflüssig wurde, ohne jedoch gänzlich zu erstarren. Von demselben wurde eine Carius'sche Chlorbestimmung gemacht.

0.363 gr. Substanz lieferten 0,893 gr. Ag Cl.

Berechnet für $C_{14} H_{16} Cl_4$	*Gefunden*
Cl — 43,3 %	60,6 %

Dieses überchlorierte Product wurde nun in wenig Alkohol gelöst, die heisse Lösung mit alkoholischem Kali ver-

setzt und erkalten gelassen. Es hatte sich ein dicker, weisser Niederschlag abgeschieden, welcher filtriert und mit heissem Wasser gewaschen wurde. Aus Alkohol krystallisiert er in kleinen, weissen Nadeln, welche bei 113—124° schmelzen.

Durch Acetylieren konnte in diesem Körper keine OH-Gruppe nachgewiesen werden. Eine Chlorbestimmung zeigte noch einen Gehalt von 22,15 % Cl an.

Ein Theil dieses Körpers wurde nun noch in Chloroform gelöst und mit einem Tropfen Brom (ebenfalls in Chloroformlösung) versetzt, wobei keine Entfärbung eintrat; in demselben ist also keine doppelte Bindung vorhanden.

Aus diesen Versuchen kann man schliessen, dass das erste Chlorderivat kein Chlor in der Seitenkette enthielt, sondern nur im Kern u. zw. zum Theil substituiert und zum Theil addiert.

Das feste Chlorproduct wurde nicht weiter untersucht, da dasselbe für uns kein weiteres Interesse besass.

Schlussfolgerungen.

I.) Die Butylderivate des Naphtalins, Dihydronaphtalins und Tetrahydronaphtalins geben beim Nitrieren keine nach Moschus riechenden Nitroverbindungen.

II.) Beim Butylieren des Naphtalins durch die Friedel-Crafts'sche Reaction, wandelt sich die Isobutylgruppe in eine tertiäre um.

III.) Das an einem Naphtalinkern additionell gebundene Chlor lässt sich durch Reduction mit Amylalkohol und Natrium direct durch Wasserstoff ersetzen, unter Bildung von Hydroderivaten des Naphtalins.